

日 本 国 特 許 庁  
JAPAN PATENT OFFICE

別紙添付の書類に記載されている事項は下記の出願書類に記載されている事項と同一であることを証明する。

This is to certify that the annexed is a true copy of the following application as filed with this Office

出 願 年 月 日

Date of Application:

2002年 9月24日

出 願 番 号

Application Number:

特願2002-276517

[ST.10/C]:

[JP2002-276517]

出 願 人

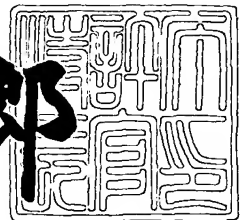
Applicant(s):

コニカ株式会社

2003年 6月10日

特 許 庁 長 官  
Commissioner,  
Japan Patent Office

太田 信一郎



出証番号 出証特2003-3045007

【書類名】 特許願  
【整理番号】 DKT2486225  
【あて先】 特許庁長官殿  
【国際特許分類】 C09K 11/61

G21K 4/00

【発明者】

【住所又は居所】 東京都日野市さくら町 1 番地コニカ株式会社内

【氏名】 前澤 明弘

【発明者】

【住所又は居所】 東京都日野市さくら町 1 番地コニカ株式会社内

【氏名】 三科 紀之

【特許出願人】

【識別番号】 000001270

【氏名又は名称】 コニカ株式会社

【代表者】 岩居 文雄

【手数料の表示】

【予納台帳番号】 012265

【納付金額】 21,000円

【提出物件の目録】

【物件名】 明細書 1

【物件名】 図面 1

【物件名】 要約書 1

【ブルーフの要否】 要

【書類名】 明細書

【発明の名称】 放射線画像変換パネル及び蛍光体の製造方法

【特許請求の範囲】

【請求項 1】 支持体上に輝尽性蛍光体層を有する放射線画像変換パネルにおいて、少なくとも 1 層の輝尽性蛍光体層が CsBr : Eu 蛍光体粒子を含有する蛍光体と高分子材料により 50 μm ~ 1 mm の膜厚を有するように形成され、該蛍光体の平均粒径が 0.1 ~ 5 μm 未満であることを特徴とする放射線画像変換パネル。

【請求項 2】 輝尽性蛍光体層が、下記一般式 (1) で表されるハロゲン化アルカリを母体とする輝尽性蛍光体を含有することを特徴とする請求項 1 に記載の放射線画像変換パネル。

一般式 (1)



〔式中、 $M^1$ はLi、Na、K、Rb及びCsの各原子から選ばれる少なくとも 1 種のアルカリ金属原子であり、 $M^2$ はBe、Mg、Ca、Sr、Ba、Zn、Cd、Cu及びNiの各原子から選ばれる少なくとも 1 種の二価金属原子であり、 $M^3$ はSc、Y、La、Ce、Pr、Nd、Pm、Sm、Eu、Gd、Tb、Dy、Ho、Er、Tm、Yb、Lu、Al、Ga及びInの各原子から選ばれる少なくとも 1 種の三価金属原子であり、X、X'、X''はF、Cl、Br及びIの各原子から選ばれる少なくとも 1 種のハロゲン原子であり、AはEu、Tb、In、Ce、Tm、Dy、Pr、Ho、Nd、Yb、Er、Gd、Lu、Sm、Y、Tl、Na、Ag、Cu及びMgの各原子から選ばれる少なくとも 1 種の金属原子であり、また、a、b、eはそれぞれ  $0 \leq a < 0.5$ 、 $0 \leq b < 0.5$ 、 $0 < e \leq 0.2$  の範囲の数値を表す。〕

【請求項 3】 請求項 1 又は 2 に記載の放射線画像変換パネル中の CsBr : Eu 蛍光体の前駆体をCsとBr及びEuイオンを含む液相中に有機溶媒を添加して形成し、該CsBr : Eu 蛍光体の前駆体を焼成することを特徴とする蛍光体の製造方法。

【請求項 4】 蛍光体粒子と高分子材料を混合分散し、塗料化した塗布液を

支持体上に塗布乾燥する際に不活性ガス雰囲気中にて加熱乾燥することを特徴とする請求項 3 に記載の蛍光体の製造方法。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】

本発明は放射線画像（以下、放射線像ともいう）変換パネル及び放射線画像変換パネルの製造方法に関する。

【0002】

【従来の技術】

従来、放射線画像を得るために銀塩を使用した、いわゆる放射線写真法が利用されているが、銀塩を使用しないで放射線像を画像化する方法が開発されている。即ち、被写体を透過した放射線を蛍光体に吸収せしめ、しかる後この蛍光体がある種のエネルギーで励起してこの蛍光体が蓄積している放射線エネルギーを蛍光として放射せしめ、この蛍光を検出して画像化する方法が開示されている。

【0003】

具体的な方法としては、支持体上に輝尽性蛍光体層を設けたパネルを用い、励起エネルギーとして可視光線及び赤外線的一方又は両方を用いる放射線像変換方法が知られている（米国特許第 3, 8 5 9, 5 2 7 号参照）。

【0004】

より高輝度、高感度の輝尽性蛍光体を用いた放射線像変換方法として、例えば特開昭 5 9 - 7 5 2 0 0 号等に記載されている  $BaFX:Eu^{2+}$  系（ $X:Cl, Br, I$ ）蛍光体を用いた放射線像変換方法、同 6 1 - 7 2 0 8 7 号等に記載されているようなアルカリハライド蛍光体を用いた放射線像変換方法が開発されており、又、同 6 1 - 7 3 7 8 6 号、同 6 1 - 7 3 7 8 7 号等に記載のように、共賦活剤として  $Tl^{+}$  及び  $Ce^{3+}$ 、 $Sm^{3+}$ 、 $Eu^{3+}$ 、 $Y^{3+}$ 、 $Ag^{+}$ 、 $Mg^{2+}$ 、 $Pb^{2+}$ 、 $In^{3+}$  の金属を含有するアルカリハライド蛍光体も開発されている。

【0005】

更に、近年診断画像の解析において、より高鮮鋭性の放射線像変換パネルが要求されている。鮮鋭性改善の為の手段として、例えば形成される輝尽性蛍光体の

形状そのものをコントロールし感度及び鮮鋭性の改良を図る試みがされている。

【 0 0 0 6 】

これらの試みの1つの方法として、例えば特開昭61-142497号等に記載されている微細な凹凸パターンを有する支持体上に輝尽性蛍光体を堆積させ形成した微細な擬柱状ブロックからなる輝尽性蛍光体層を用いる方法がある。

【 0 0 0 7 】

また、特開昭61-142500号に記載のように微細なパターンを有する支持体上に、輝尽性蛍光体を堆積させて得た柱状ブロック間のクラックをショック処理を施して更に発達させた輝尽性蛍光体層を有する放射線像変換パネルを用いる方法、更には、特開昭62-39737号に記載されている支持体上に形成された輝尽性蛍光体層にその表面側から亀裂を生じさせ擬柱状とした放射線像変換パネルを用いる方法、更には、特開昭62-110200号に記載に記載されているように、支持体上に蒸着により空洞を有する輝尽性蛍光体層を形成した後、加熱処理によって空洞を成長させ亀裂を設ける方法等も提案されている。

【 0 0 0 8 】

更に、特開平2-58000号には、気相法によって支持体上に、支持体の法線方向に対し一定の傾きをもった細長い柱状結晶を形成した輝尽性蛍光体層を有する放射線像変換パネルが記載されている。

【 0 0 0 9 】

最近、CsBrなどのハロゲン化アルカリを母体にEuを賦活した輝尽性蛍光体を用いた放射線像変換パネルが提案され、特にEuを賦活剤とすることで従来不可能であったX線変換効率の向上が可能になると期待された。

【 0 0 1 0 】

しかしながら、Euは熱による拡散が顕著で、真空下における蒸気圧も高いという性質を有するため、母体中で離散しやすく、Euが母体中に、遍在して存在するという問題が発生した。その結果、Euを用いて賦活させ、高いX線変換効率を得ることが難しく、市場での実用化に至らなかった。

【 0 0 1 1 】

特に高いX線変換効率を得られる希土類元素の付活においては真空下における

蒸着膜形成に関しては蒸着時の加熱が基板に輻射熱となり熱分布の影響を与える。

この熱分布は真空度によっても変化し、熱分布によって結晶成長が不均一となり輝度・鮮鋭性が急激な乱れを生じさせていた。真空蒸着には制御が難しい問題であった。

#### 【 0 0 1 2 】

アルカリハライドを母体とした蛍光体結晶は蛍光体としては気相堆積法（真空蒸着法）や引き上げ法による単結晶形成法などで蛍光体性能を引き出し、耐湿性の低さからガラスあるいは金属のケースに封入されて用いられる。

#### 【 0 0 1 3 】

真空蒸着法を用いた  $\text{CsBr}:\text{Eu}$  蛍光体放射線像変換パネルにおいては前述の形成上真空状態では安定に  $\text{Eu}$  拡散が行えないこと、耐湿性が低くガラスを用いるために取り扱い上の制限が大きく、汎用での利用が難しいことが課題となっていた。

#### 【 0 0 1 4 】

また、真空蒸着法では物理蒸着を行うとその材料利用効率は数%～10%にすぎず、利用効率の低さから高価なものとなり汎用での利用が一層困難なものであった。

#### 【 0 0 1 5 】

このため放射線像変換パネルとして市場から要求される輝度、鮮鋭性の改善、賦活剤の均一性についての改良が求められていた。

#### 【 0 0 1 6 】

また、一方、従来塗布型輝度性蛍光体として実用化されていた化合物は  $\text{BFX}:\text{Eu}$  ( $\text{X}=\text{ハロゲン原子}$ ) 等があり、バリウムヨウ化物は発光領域  $390\sim 410\text{nm}$  での透明性が低く、粒子表面における散乱が顕著となり、鮮鋭性を低下させていた。

#### 【 0 0 1 7 】

#### 【特許文献1】

特開平10-140148号公報

【 0 0 1 8 】

【特許文献 2】

特開平 1 0 - 2 6 5 7 7 4 号公報

【 0 0 1 9 】

【発明が解決しようとする課題】

本発明の目的は、残光特性、輝度ムラに優れ、且つ、安価で高輝度、高鮮鋭性を示す放射線画像変換パネル及び蛍光体の製造方法を提供することにある。

【 0 0 2 0 】

安定性が高く、且つ、安価で高輝度、高鮮鋭性を示す放射線画像変換パネル及び前記放射線画像変換パネルの製造方法を提供することである。

【 0 0 2 1 】

【課題を解決するための手段】

本発明の上記目的は以下の構成により達成される。

【 0 0 2 2 】

1. 支持体上に輝尽性蛍光体層を有する放射線画像変換パネルにおいて、少なくとも 1 層の輝尽性蛍光体層が CsBr : Eu 蛍光体粒子を含有する蛍光体と高分子材料により  $50\mu\text{m} \sim 1\text{mm}$  の膜厚を有するように形成され、該蛍光体の平均粒径が  $0.1 \sim 5\mu\text{m}$  未満であることを特徴とする放射線画像変換パネル。

【 0 0 2 3 】

2. 輝尽性蛍光体層が、前記一般式 (1) で表されるハロゲン化アルカリを母体とする輝尽性蛍光体を含有することを特徴とする前記 1 に記載の放射線画像変換パネル。

【 0 0 2 4 】

3. 前記 1 又は 2 に記載の放射線画像変換パネル中の CsBr : Eu 蛍光体の前駆体を Cs と Br 及び Eu イオンを含む液相中に有機溶媒を添加して形成し、該 CsBr : Eu 蛍光体の前駆体を焼成することを特徴とする蛍光体の製造方法。

【 0 0 2 5 】

4. 蛍光体粒子と高分子材料を混合分散し、塗料化した塗布液を支持体上に塗

布乾燥する際に不活性ガス雰囲気中にて加熱乾燥することを特徴とする前記 3 に記載の蛍光体の製造方法。

## 【 0 0 2 6 】

即ち、本発明者らは、C s B r を母体とする蛍光体では水溶液液相析出により微粒子結晶を取り出すことで結晶性に優れ、透明性の高い結晶を得ることができ光散乱を抑制できることを見いだした。

## 【 0 0 2 7 】

結果、従来蒸着柱状結晶でしか得られないとされていた画像性能の一つである鮮鋭性に優れた結晶が微粒子結晶を用いても得られることが分かった。

## 【 0 0 2 8 】

C s B r 蛍光体微粒子を形成する上で、C s B r 結晶を水溶液中より析出した場合は 1 粒子中に結晶の脈離が多量に形成されるため、単一溶媒より析出した蛍光体前駆体粒子を焼成した場合は蛍光体表面に結びつく酸素が不均一となり、輝度ムラや残光の悪化をもたらすことが分かり、特に平均粒径  $5 \mu\text{m}$  未満の微粒子を形成する際にはこの脈離の影響がより顕著に現れた。

## 【 0 0 2 9 】

従って、本発明者らは、種々検討の結果、平均粒径  $0.1 \sim 5 \mu\text{m}$  粒子の粒子を酸素の結びつきの少ない状態で形成させるために水溶液液相中に有機溶媒を添加して C s B r を析出させると、脈離の影響がなく、画像特性が良好な蛍光体を形成することが可能であることを見いだした。

## 【 0 0 3 0 】

さらに、アルカリハライド蛍光体は酸素の結びつきによりその残光性能が極めて顕著に変化し、高温で長い時間を大気下で加熱し続けると残光が極度に悪化していき、特に蛍光体粒子形成下では焼成時の加熱雰囲気にて調整することで適正な蛍光体表面を維持していくことが可能となるが、蛍光体層形成時の加熱雰囲気では加熱時間が長いために大気雰囲気で加熱形成すると蛍光体層表面に  $\text{O}_2$  成分が残存し、蛍光体と結びつき残光を悪化させることも分かった。

## 【 0 0 3 1 】

そこで、本発明者らは、更に、種々検討した結果、塗布乾燥時の加熱乾燥雰囲気



気を不活性ガスにしたところ残光がより良好となることを見だし、この際、蛍光体形成及び蛍光体層形成での加熱プロセスを安定化したことで蛍光体微粒子中のEu拡散が安定になり、表面欠陥が減少することで、残光特性、輝度特性、鮮鋭性に優れた、放射線像変換パネルを形成することができたと推定している。

## 【 0 0 3 2 】

本発明を更に詳細に述べる。

本発明は、輝尽性蛍光体層がCsBr:Eu蛍光体粒子を有する蛍光体粒子と高分子材料により50 $\mu$ m～1mmの膜厚を有するように形成され、該蛍光体粒子の粒径を0.1～5 $\mu$ m未満にすることにより、蛍光体の安定性（残光が少ない）が良好で、輝度ムラがなく、鮮鋭性、輝度に優れた効果を有する放射線画像変換パネルが得られることを特徴としている。

## 【 0 0 3 3 】

蛍光体粒子の粒径を0.1～5 $\mu$ m未満にすると蛍光体表面の表面積が増大し、表面にEu存在比率が増す。その結果、Euの凝集性の影響が現れるが表面雰囲気やAr下に制御するとその表面に存在するEuの配位状態が表面～内部間で方向性をもつため、比較的低温での処理にて均一な存在状態を可能にし、電荷として安定化すると推定され、結果、輝尽性蛍光体層（以下、単に蛍光体層ともいう）中の賦活剤を均一に形成することができ、且つ、高輝度、高鮮鋭性を示す放射線画像変換パネル及び放射線画像変換パネルの製造方法を提供することができた。

## 【 0 0 3 4 】

請求項3の発明は、本発明の放射線画像変換パネル中のCsBr:Eu蛍光体の前駆体をCsとBr及びEuイオンを含む液相中に有機溶媒を添加して形成し、該CsBr:Eu蛍光体の前駆体を焼成することを特徴とする蛍光体の製造方法であることを特徴している。

## 【 0 0 3 5 】

有機溶媒としては、例えば水との誘電率差のあるトルエン、MEK等の他、極性のあるシクロヘキサノン、ジメチルホルムアミド等が利用できる。

## 【 0 0 3 6 】

請求項 4 の発明は、蛍光体粒子と高分子材料を混合分散し、塗料化した塗布液を支持体上に塗布乾燥する際に不活性ガス雰囲気中にて加熱乾燥することを特徴としている。不活性ガス雰囲気中とは、チッソガス等のイナートガス雰囲気中のことで、酸素ガス等の活性ガス以外のガス雰囲気のことをいう。

【 0 0 3 7 】

本発明は塗布方式で本発明の輝尽性蛍光体層を作製することができ、主に蛍光体と高分子樹脂より構成され、支持体上にコーターを用いて塗設、形成される。

【 0 0 3 8 】

塗布型蛍光体層で用いることのできる輝尽性蛍光体としては、波長が 4 0 0 ~ 9 0 0 n m の範囲にある励起光によって、3 0 0 ~ 5 0 0 n m の波長範囲の輝尽発光を示す輝尽性蛍光体が一般的に使用される。

【 0 0 3 9 】

以下、本発明に好ましく用いられる前記一般式 ( 1 ) で表される輝尽性蛍光体について説明する。

【 0 0 4 0 】

前記一般式 ( 1 ) で表される輝尽性蛍光体において、 $M^1$  は、L i、N a、K、R b 及び C s 等の各原子から選ばれる少なくとも 1 種のアルカリ金属原子を表し、中でも R b 及び C s の各原子から選ばれる少なくとも 1 種のアルカリ土類金属原子が好ましく、更に好ましくは C s 原子である。

【 0 0 4 1 】

$M^2$  は B e、M g、C a、S r、B a、Z n、C d、C u 及び N i 等の各原子から選ばれる少なくとも 1 種の二価の金属原子を表すが、中でも好ましく用いられるのは、B e、M g、C a、S r 及び B a 等の各原子から選ばれる二価の金属原子である。

【 0 0 4 2 】

$M^3$  は S c、Y、L a、C e、P r、N d、P m、S m、E u、G d、T b、D y、H o、E r、T m、Y b、L u、A l、G a 及び I n 等の各原子から選ばれる少なくとも 1 種の三価の金属原子を表すが、中でも好ましく用いられるのは Y、C e、S m、E u、A l、L a、G d、L u、G a 及び I n 等の各原子から

選ばれる三価の金属原子である。

【0043】

AはEu、Tb、In、Ce、Tm、Dy、Pr、Ho、Nd、Yb、Er、Gd、Lu、Sm、Y、Tl、Na、Ag、Cu及びMgの各原子から選ばれる少なくとも1の金属原子である。

【0044】

輝尽性蛍光体の輝尽発光輝度向上の観点から、X、X' 及びX'' はF、Cl、Br及びIの各原子から選ばれる少なくとも1種のハロゲンで原子を表すが、F、Cl及びBrから選ばれる少なくとも1種のハロゲン原子が好ましく、Br及びIの各原子から選ばれる少なくとも1種のハロゲン原子が更に好ましい。

【0045】

蛍光体原料としては、

(a) NaF、NaCl、NaBr、NaI、KF、KCl、KBr、KI、RbF、RbCl、RbBr、RbI、CsF、CsCl、CsBr及びCsIから選ばれる少なくとも1種の化合物が用いられる。

【0046】

(b)  $MgF_2$ 、 $MgCl_2$ 、 $MgBr_2$ 、 $MgI_2$ 、 $CaF_2$ 、 $CaCl_2$ 、 $CaBr_2$ 、 $CaI_2$ 、 $SrF_2$ 、 $SrCl_2$ 、 $SrBr_2$ 、 $SrI_2$ 、 $BaF_2$ 、 $BaCl_2$ 、 $BaBr_2$ 、 $BaBr_2 \cdot 2H_2O$ 、 $BaI_2$ 、 $ZnF_2$ 、 $ZnCl_2$ 、 $ZnBr_2$ 、 $ZnI_2$ 、 $CdF_2$ 、 $CdCl_2$ 、 $CdBr_2$ 、 $CdI_2$ 、 $CuF_2$ 、 $CuCl_2$ 、 $CuBr_2$ 、 $CuI$ 、 $NiF_2$ 、 $NiCl_2$ 、 $NiBr_2$ 及び $NiI_2$ の化合物から選ばれる少なくとも1種の化合物が用いられる。

【0047】

(c) 前記一般式(1)において、Eu、Tb、In、Cs、Ce、Tm、Dy、Pr、Ho、Nd、Yb、Er、Gd、Lu、Sm、Y、Tl、Na、Ag、Cu及びMg等の各原子から選ばれる金属原子を有する化合物が用いられる。

【0048】

一般式(I)で表される化合物において、aは $0 \leq a < 0.5$ 、好ましくは $0 \leq a < 0.01$ 、bは $0 \leq b < 0.5$ 、好ましくは $0 \leq b \leq 10^{-2}$ 、eは $0 < e$

$\leq 0.2$ 、好ましくは  $0 < e \leq 0.1$  である。

【0049】

上記の数値範囲の混合組成になるように前記 (a) ~ (c) の蛍光体原料を秤量し、純水にて溶解する。

【0050】

この際、乳鉢、ボールミル、ミキサーミル等を用いて十分に混合しても良い。

次に、得られた水溶液の pH 値 C を  $0 < C < 7$  に調整するように所定の酸を加えた後、水分を蒸発気化させる。

【0051】

上記の輝尽性蛍光体のうちで、輝尽性蛍光体粒子がヨウ素を含有していることが好ましく、例えば、ヨウ素を含有する二価ユーロピウム賦活アルカリ土類金属弗化ハロゲン化物系蛍光体、ヨウ素を含有する二価ユーロピウム賦活アルカリ土類金属ハロゲン化物系蛍光体、ヨウ素を含有する希土類元素賦活希土類オキシハロゲン化物系蛍光体、およびヨウ素を含有するビスマス賦活アルカリ金属ハロゲン化物系蛍光体は、高輝度の輝尽発光を示すため好ましく、特に、輝尽性蛍光体が Eu 付加 Ba F I 化合物であることが好ましい。

【0052】

本発明において、蛍光体層に用いられる結合剤の例としては、ゼラチン等の蛋白質、デキストラン等のポリサッカライド、またはアラビアゴムのような天然高分子物質；および、ポリビニルブチラール、ポリ酢酸ビニル、ニトロセルロース、エチルセルロース、塩化ビニリデン・塩化ビニルコポリマー、ポリアルキル（メタ）アクリレート、塩化ビニル・酢酸ビニルコポリマー、ポリウレタン、セルロースアセテートブチレート、ポリビニルアルコール、線状ポリエステルなどのような合成高分子物質などにより代表される結合剤を挙げることができるが、本発明では、結合剤が熱可塑性エラストマーを主成分とする樹脂であることが特徴であり、熱可塑性エラストマーとしては、例えば、上記にも記載のポリスチレン系熱可塑性エラストマー、ポリオレフィン系熱可塑性エラストマー、ポリウレタン系熱可塑性エラストマー、ポリエステル系熱可塑性エラストマー、ポリアミド系熱可塑性エラストマー、ポリブタジエン系熱可塑性エラストマー、エチレン酢

酸ビニル系熱可塑性エラストマー、ポリ塩化ビニル系熱可塑性エラストマー、天然ゴム系熱可塑性エラストマー、フッ素ゴム系熱可塑性エラストマー、ポリイソプレン系熱可塑性エラストマー、塩素化ポリエチレン系熱可塑性エラストマー、スチレンーブタジエンゴム及びシリコンゴム系熱可塑性エラストマー等が挙げられる。

#### 【0053】

これらのうち、ポリウレタン系熱可塑性エラストマー及びポリエステル系熱可塑性エラストマーは、蛍光体との結合力が強いため分散性が良好であり、また延性にも富み、放射線増感スクリーンの対屈曲性が良好となるので好ましい。なお、これらの結合剤は、架橋剤により架橋されたものでも良い。

#### 【0054】

塗布液における結合剤と輝尽性蛍光体との混合比は、目的とする放射線画像変換パネルのヘイズ率の設定値によって異なるが、蛍光体に対し1～20質量部が好ましく、さらには2～10質量部がより好ましい。

#### 【0055】

輝尽性蛍光体層塗布液の調製に用いられる有機溶剤としては、例えば、メタノール、エタノール、イソプロパノール、*n*-ブタノール等の低級アルコール、アセトン、メチルエチルケトン、メチルイソブチルケトン、シクロヘキサノン等のケトン、酢酸メチル、酢酸エチル、酢酸*n*-ブチル等の低級脂肪酸と低級アルコールとのエステル、ジオキサン、エチレングリコールモノエチルエーテル、エチレングリコールモノメチルエーテルなどのエーテル、トリオール、キシロールなどの芳香族化合物、メチレンクロライド、エチレンクロライドなどのハロゲン化炭化水素およびそれらの混合物などが挙げられる。

#### 【0056】

なお、塗布液には、該塗布液中における蛍光体の分散性を向上させるための分散剤、また、形成後の輝尽性蛍光体層中における結合剤と蛍光体との間の結合力を向上させるための可塑剤などの種々の添加剤が混合されていてもよい。そのような目的に用いられる分散剤の例としては、フタル酸、ステアリン酸、カプロン酸、親油性界面活性剤などを挙げることができる。また、可塑剤の例としては、

燐酸トリフェニル、燐酸トリクレジル、燐酸ジフェニルなどの燐酸エステル；フタル酸ジエチル、フタル酸ジメトキシエチル等のフタル酸エステル；グリコール酸エチルフタリルエチル、グリコール酸ブチルフタリルブチルなどのグリコール酸エステル；そして、トリエチレングリコールとアジピン酸とのポリエステル、ジエチレングリコールとコハク酸とのポリエステルなどのポリエチレングリコールと脂肪族二塩基酸とのポリエステルなどを挙げることができる。また、輝尽性蛍光体層塗布液中に、輝尽性蛍光体粒子の分散性を向上させる目的で、ステアリン酸、フタル酸、カプロン酸、親油性界面活性剤などの分散剤を混合してもよい。

## 【 0 0 5 7 】

輝尽性蛍光体層用塗布液の調製は、例えば、ボールミル、ビーズミル、サンドミル、アトライター、三本ロールミル、高速インペラー分散機、K a d yミル、あるいは超音波分散機などの分散装置を用いて行なわれる。

## 【 0 0 5 8 】

上記のようにして調製された塗布液を、後述する支持体表面に均一に塗布することにより塗膜を形成する。用いることのできる塗布方法としては、通常の塗布手段、例えば、ドクターブレード、ロールコーター、ナイフコーター、コンマコーター、リップコーターなどを用いることができる。

## 【 0 0 5 9 】

上記の手段により形成された塗膜を、その後加熱、乾燥されて、支持体上への輝尽性蛍光体層の形成を完了する。輝尽性蛍光体層の膜厚は、目的とする放射線画像変換パネルの特性、輝尽性蛍光体の種類、結合剤と蛍光体との混合比などによって異なるが、本発明においては、 $0.5\mu\text{m}\sim 1\text{mm}$ であり、より好ましくは $10\sim 500\mu\text{m}$ である。

## 【 0 0 6 0 】

また、輝尽性蛍光体層には高光吸収の物質、高光反射率の物質等を含ませてよい。これにより輝尽性蛍光体層に入射した輝尽励起光の横方向への光拡散の低減に有効である。

## 【 0 0 6 1 】

高光反射率の物質とは、輝尽励起光（500～900 nm、特に600～800 nm）に対する反射率の高い物質のことをいい、例えば、アルミニウム、マグネシウム、銀、インジウム、その他の金属等、白色顔料及び緑色～赤色領域の色材を用いることができる。白色顔料は輝尽発光も反射することができる。

## 【0062】

白色顔料としては、例えば、 $\text{TiO}_2$ （アナターゼ型、ルチル型）、 $\text{MgO}$ 、 $\text{PbCO}_3 \cdot \text{Pb(OH)}_2$ 、 $\text{BaSO}_4$ 、 $\text{Al}_2\text{O}_3$ 、 $\text{M(II)FX}$ （但し、 $\text{M(I)}$ はBa、Sr及びCaの各原子から選ばれるの少なくとも一種の原子であり、XはCl原子又はBr原子である。）、 $\text{CaCO}_3$ 、 $\text{ZnO}$ 、 $\text{Sb}_2\text{O}_3$ 、 $\text{SiO}_2$ 、 $\text{ZrO}_2$ 、リトポン（ $\text{BaSO}_4 \cdot \text{ZnS}$ ）、珪酸マグネシウム、塩基性珪硫酸塩、塩基性磷酸鉛、珪酸アルミニウムなどがあげられる。

## 【0063】

これらの白色顔料は隠蔽力が強く、屈折率が大きいため、光を反射したり、屈折させることにより輝尽発光を容易に散乱し、得られる放射線像変換パネルの感度を顕著に向上させることができる。

## 【0064】

また、高光吸収率の物質としては、例えば、カーボンブラック、酸化クロム、酸化ニッケル、酸化鉄など及び青の色材が用いられる。このうちカーボンブラックは輝尽発光も吸収する。

## 【0065】

また、色材は、有機又は無機系色材のいずれでもよい。

有機系色材としては、例えば、ザボンファーストブルー3G（ヘキスト製）、エストロールブリルブルーN-3RL（住友化学製）、D&CブルーNo. 1（ナショナルアニリン製）、スピリットブルー（保土谷化学製）、オイルブルーNo. 603（オリエント製）、キトンブルーA（チバガイギー製）、アイゼンカチロンブルーGLH（保土ヶ谷化学製）、レイクブルーAFH（協和産業製）、プリモシアニン6GX（稲畑産業製）、ブリルアシッドグリーン6BH（保土谷化学製）、シアンブルーBNRCS（東洋インク製）、ライオノイルブルーSL（東洋インク製）等が用いられる。

## 【 0 0 6 6 】

また、カラーインデクスNo. 24411、23160、74180、74200、22800、23154、23155、24401、14830、15050、15760、15707、17941、74220、13425、13361、13420、11836、74140、74380、74350、74460等の有機系金属錯塩色材もあげられる。

## 【 0 0 6 7 】

無機系色材としては群青、例えば、コバルトブルー、セルリアンブルー、酸化クロム、 $TiO_2-ZnO-Co-NiO$ 系等の無機顔料があげられる。

## 【 0 0 6 8 】

また、本発明の輝尽性蛍光体層は保護層を有していても良い。

保護層は保護層用塗布液を輝尽性蛍光体層上に直接塗布して形成してもよいし、あらかじめ別途形成した保護層を輝尽性蛍光体層上に接着してもよい。あるいは別途形成した保護層上に輝尽性蛍光体層を形成する手段を取ってもよい。

## 【 0 0 6 9 】

保護層の材料としては、酢酸セルロース、ニトロセルロース、ポリメチルメタクリレート、ポリビニルブチラル、ポリビニルホルマール、ポリカーボネート、ポリエステル、ポリエチレンテレフタレート、ポリエチレン、ポリ塩化ビニリデン、ナイロン、ポリ四フッ化エチレン、ポリ三フッ化塩化エチレン、四フッ化エチレン-六フッ化プロピレン共重合体、塩化ビニリデン-塩化ビニル共重合体、塩化ビニリデン-アクリロニトリル共重合体等の通常の保護層用材料が用いられる。他に透明なガラス基板を保護層としてもちいることもできる。

## 【 0 0 7 0 】

これらの保護層の層厚は0.1～2000 $\mu m$ が好ましい。

図1は、本発明の放射線像変換パネルの構成の一例を示す概略図である。

## 【 0 0 7 1 】

図1において21は放射線発生装置、22は被写体、23は輝尽性蛍光体を含む可視光ないし赤外光輝尽性蛍光体層を有する放射線像変換パネル、24は放射線像変換パネル23の放射線潜像を輝尽発光として放出させるための輝尽励



起光源、25は放射線像変換パネル23より放出された輝尽発光を検出する光電変換装置、26は光電変換装置25で検出された光電変換信号を画像として再生する画像再生装置、27は再生された画像を表示する画像表示装置、28は輝尽励起光源24からの反射光をカットし、放射線像変換パネル23より放出された光のみを透過させるためのフィルタである。

【0072】

尚、図1は被写体の放射線透過像を得る場合の例であるが、被写体22自体が放射線を放射する場合には、前記放射線発生装置21は特に必要ない。

【0073】

また、光電変換装置25以降は放射線像変換パネル23からの光情報を何らかの形で画像として再生できるものであればよく、前記に限定されない。

【0074】

図1に示されるように、被写体22を放射線発生装置21と放射線像変換パネル23の間に配置し放射線Rを照射すると、放射線Rは被写体22の各部の放射線透過率の変化に従って透過し、その透過像RI（即ち、放射線の強弱の像）が放射線像変換パネル23に入射する。

【0075】

この入射した透過像RIは放射線像変換パネル23の輝尽性蛍光体層に吸収され、これによって輝尽性蛍光体層中に吸収された放射線量に比例した数の電子及び／又は正孔が発生し、これが輝尽性蛍光体のトラップレベルに蓄積される。

【0076】

即ち、放射線透過像のエネルギーを蓄積した潜像が形成される。次にこの潜像を光エネルギーで励起して顕在化する。

【0077】

また、可視あるいは赤外領域の光を照射する輝尽励起光源24によって輝尽性蛍光体層に照射してトラップレベルに蓄積された電子及び／又は正孔を追い出し、蓄積されたエネルギーを輝尽発光として放出させる。

【0078】

この放出された輝尽発光の強弱は蓄積された電子及び／又は正孔の数、すなわ

ち放射線像変換パネル 2 3 の輝尽性蛍光体層に吸収された放射線エネルギーの強弱に比例しており、この光信号を、例えば、光電子増倍管等の光電変換装置 2 5 で電気信号に変換し、画像再生装置 2 6 によって画像として再生し、画像表示装置 2 7 によってこの画像を表示する。

## 【 0 0 7 9 】

画像再生装置 2 6 は単に電気信号を画像信号として再生するのみでなく、いわゆる画像処理や画像の演算、画像の記憶、保存等が出来るものを使用するとより有効である。

## 【 0 0 8 0 】

また、光エネルギーで励起する際、輝尽励起光の反射光と輝尽性蛍光体層から放出される輝尽発光とを分離する必要があることと、輝尽性蛍光体層から放出される発光を受光する光電変換器は一般に 6 0 0 n m 以下の短波長の光エネルギーに対して感度が高くなるという理由から、輝尽性蛍光体層から放射される輝尽発光はできるだけ短波長領域にスペクトル分布を持ったものが望ましい。

## 【 0 0 8 1 】

本発明の輝尽性蛍光体の発光波長域は 3 0 0 ~ 5 0 0 n m であり、一方輝尽励起波長域は 5 0 0 ~ 9 0 0 n m であるので前記の条件を同時に満たすが、最近、診断装置のダウンサイジング化が進み、放射線像変換パネルの画像読み取りに用いられる励起波長は高出力で、且つ、コンパクト化が容易な半導体レーザーが好まれ、そのレーザー光の波長は 6 8 0 n m であることが好ましく、本発明の放射線像変換パネルに組み込まれた輝尽性蛍光体は、6 8 0 n m の励起波長を用いた時に、極めて良好な鮮鋭性を示すものである。

## 【 0 0 8 2 】

即ち、本発明の輝尽性蛍光体はいずれも 5 0 0 n m 以下に主ピークを有する発光を示し、輝尽励起光の分離が容易でしかも受光器の分光感度とよく一致するため、効率よく受光できる結果、受像系の感度を高めることができる。

## 【 0 0 8 3 】

輝尽励起光源 2 4 としては、放射線像変換パネル 2 3 に使用される輝尽性蛍光体の輝尽励起波長を含む光源が使用される。特にレーザー光を用いると光学系が簡

単になり、また輝尽励起光強度を大きくすることができるために輝尽発光効率をあげることができ、より好ましい結果が得られる。

## 【 0 0 8 4 】

レーザとしては、例えば、He-Neレーザ、He-Cdレーザ、Arイオンレーザ、Krイオンレーザ、N<sub>2</sub>レーザ、YAGレーザ及びその第2高調波、ルビーレーザ、半導体レーザ、各種の色素レーザ、銅蒸気レーザ等の金属蒸気レーザ等がある。通常はHe-NeレーザやArイオンレーザのような連続発振のレーザが望ましいが、パネル1画素の走査時間とパルス同期させればパルス発振のレーザを用いることもできる。

## 【 0 0 8 5 】

また、フィルタ28を用いずに特開昭59-22046号に示されるような、発光の遅延を利用して分離する方法によるときは、連続発振レーザを用いて変調するよりもパルス発振のレーザを用いる方が好ましい。

## 【 0 0 8 6 】

上記の各種レーザ光源の中でも、半導体レーザは小型で安価であり、しかも変調器が不要であるので特に好ましく用いられる。

## 【 0 0 8 7 】

フィルタ28としては放射線像変換パネル23から放射される輝尽発光を透過し、輝尽励起光をカットするものであるから、これは放射線像変換パネル23に含有する輝尽性蛍光体の輝尽発光波長と輝尽励起光源24の波長の組合わせによって決定される。

## 【 0 0 8 8 】

例えば、輝尽励起波長が500～900nmで輝尽発光波長が300～500nmにあるような実用上好ましい組合わせの場合、フィルタとしては例えば東芝社製C-39、C-40、V-40、V-42、V-44、コーニング社製7-54、7-59、スペクトロフィルム社製BG-1、BG-3、BG-25、BG-37、BG-38等の紫～青色ガラスフィルタを用いることができる。又、干渉フィルタを用いると、ある程度、任意の特性のフィルタを選択して使用できる。光電変換装置25としては、光電管、光電子倍增管、フォトダイオード、フ

オトトランジスタ、太陽電池、光導電素子等光量の変化を電子信号の変化に変換し得るものなら何れでもよい。

【 0 0 8 9 】

【実施例】

以下、実施例を挙げて本発明を具体的に説明するが、本発明の実施態様はこれらに限定されるものではない。

【 0 0 9 0 】

実施例 1

《放射線画像変換パネル試料 1 ～ 1 1 の作製（表中試料 1 ～ 1 1 と記載）》

輝尽性蛍光体の形成方法

C s B r、1 m o l に対し、E u 量 5 / 1 0 0 0 0 m o l となるように C s C O<sub>3</sub> と H B r 及び E u<sub>2</sub>O<sub>3</sub> を加え溶解する。9 0 ～ 1 1 0 ℃ にて前記水溶液を濃縮し、飽和溶液とした。

【 0 0 9 1 】

飽和溶液より 5 0 ℃ にて冷却して C s B r 粒子を析出させ、平均粒径 5 μ m の C s B r : E u 蛍光体粒子前駆体を得た。

【 0 0 9 2 】

この蛍光体粒子前駆体を A r ガス雰囲気下で 6 2 0 ℃、2 h r にて焼成し蛍光体とした。

【 0 0 9 3 】

蛍光体層形成するために前記蛍光体とポリエステル溶液（バイロン 6 3 s s 東洋紡社製）を固形分濃度 9 5 質量%、蛍光体 5 質量%、樹脂溶液として混合分散して塗料とした。

【 0 0 9 4 】

この塗料にて、1 8 8 μ m ポリエチレンテレフタレートフィルム（東レ製 1 8 8 X 3 0）支持体の表面に塗布し、乾燥雰囲気 A r のイナートオープン中を 8 0 ℃、1 0 0 ℃、1 1 0 ℃ の 3 つのゾーンの乾燥ゾーンを C S（塗布速度）2 m / m i n で塗布、乾燥し、輝尽性蛍光体層を形成した。

【 0 0 9 5 】

前記輝尽性蛍光体層を設けた支持体を裏面が A L 泊で貼り付けられたバリア袋 ( G L - A E 凸版 ) に入れて密封して放射線像変換パネル試料 1 を作製した。

【 0 0 9 6 】

## 実施例 2

実施例 1 において、蛍光体前駆体形成の冷却時の温度、有機溶媒の種類及び蛍光体形成中の乾燥ガスを替えた以外は、実施例 1 と同様にして放射線像変換パネル試料 2 ～ 1 1 を作製した。

【 0 0 9 7 】

各試料について、以下の評価を行った。

### 《鮮鋭性評価》

各々作製した放射線像変換パネル試料の鮮鋭性は、変調伝達関数 ( M T F ) を求めて評価した。

【 0 0 9 8 】

M T F は、放射線像変換パネル試料に C T F チャートを貼付した後、放射線像変換パネル試料に 8 0 k V p の X 線を 1 0 m R ( 被写体までの距離 : 1 . 5 m ) 照射した後、1 0 0  $\mu$  m  $\phi$  の直径の半導体レーザ ( 6 8 0 n m : パネル上でのパワー 4 0 m W ) を用いて C T F チャート像を走査読み取りして求めた。表の値は、2 . 0 1 p / m m の M T F 値を足し合わせた値で示す。得られた結果を表 1 に示す。

【 0 0 9 9 】

### 《輝度、輝度分布 ( 輝度ムラ ) の評価》

輝度はコニカ ( 株 ) 製 R e g i u s 3 5 0 を用いて評価を行った。

【 0 1 0 0 】

鮮鋭性評価と同様に X 線をタングステン管球にて 8 0 k V p 、 1 0 m A s で放射線源とプレート間距離 2 m で照射した後、R e g i u s 3 5 0 にプレートを設置して読みとった。得られたフォトマルからの電気信号をもとに評価を行った。

【 0 1 0 1 】

撮影された面内のフォトマルからの電気信号分布を相対評価し、標準偏差を求め、それぞれ各試料の輝度分布 ( S . D . ) とした。値が小さい程、輝度ムラが

少ない。

【 0 1 0 2 】

《残光の評価》

各試料を 5 0 m m 角に断裁し、板に貼り付けて撮影カセットに入れる。

【 0 1 0 3 】

X線照射を照射し、読みとり時に 5 0 画素目との信号差を残光値とする。

《平均粒径》

尚、蛍光体粒子の平均粒径の値は、レーザー散乱方式の光学粒度分布計島津製作所（製）S A L D - D S 2 1 にてエタノール溶媒中に C s B : E u を超音波にて 2 m i n 間攪拌後投入して、蛍光体粒子 1 0 0 個の粒径を測定し、その平均値とした。

【 0 1 0 4 】

【表 1】

試料	蛍光体前駆体形成		蛍光体層形成		輝度 (2lp/mm)	輝度ムラ (S.D.)	残光	平均粒径 ( $\mu\text{m}$ )
	冷却温度(°C)	有機溶媒	乾燥ガス					
1(本発明)	50	—	Ar	0.87	32%	12	0.00012	4.8
2(本発明)	30	—	Ar	0.92	34%	8	0.00022	3.3
3(本発明)	10	—	Ar	1.21	36%	6	0.00032	1.6
4(本発明)	50	100mlEtOH	Ar	1.72	40%	5	0.00007	3.8
5(本発明)	50	200mlEtOH	Ar	1.45	42%	3	0.00005	2.5
6(本発明)	50	300mlEtOH	Ar	1.58	45%	3	0.00004	1.8
7(本発明)	50	—	N <sub>2</sub>	1.36	32%	13	0.00021	4.8
8(本発明)	50	—	He	1.55	34%	14	0.00018	4.8
9(比較)	100	—	Ar	0.26	6%	72	0.00132	200
10(比較)	90	—	Ar	0.34	8%	63	0.02698	60
11(比較)	50	—	air	0.13	15%	33	0.00328	4.8

【0105】

表1から明らかなように、本発明の試料が比較の試料に比して優れていることが分かる。

【 0 1 0 6 】

【発明の効果】

実施例で実証した如く、本発明による放射線画像変換パネル及び蛍光体の製造方法は、残光特性、輝度ムラに優れ、且つ、安価で高輝度、高鮮鋭性であり、優れた効果を有する。

【図面の簡単な説明】

【図 1】

本発明の放射線像変換パネルの構成の一例を示す概略図である。

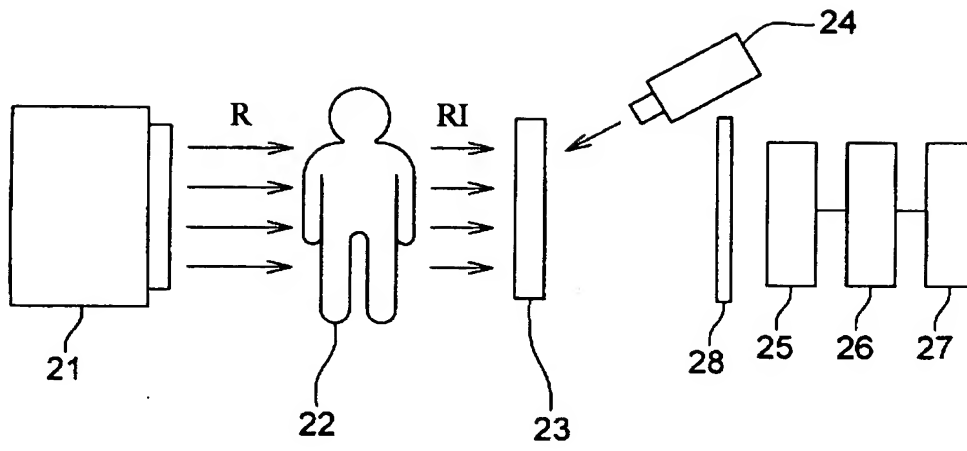
【符号の説明】

- 2 1 放射線発生装置
- 2 2 被写体
- 2 3 放射線像変換パネル
- 2 4 輝尽励起光源
- 2 5 光電変換装置
- 2 6 画像再生装置
- 2 7 画像表示装置
- 2 8 フィルタ



【書類名】 図面

【図 1】



【書類名】            要約書

【要約】

【課題】    残光特性、輝度ムラに優れ、且つ、安価で高輝度、高鮮鋭性を示す放射線画像変換パネル及び蛍光体の製造方法の提供。

【解決手段】    支持体上に輝尽性蛍光体層を有する放射線画像変換パネルにおいて、少なくとも1層の輝尽性蛍光体層がCsBr:Eu蛍光体粒子を含有する蛍光体と高分子材料により50 $\mu$ m～1mmの膜厚を有するように形成され、該蛍光体の平均粒径が0.1～5 $\mu$ m未満であることを特徴とする放射線画像変換パネル。

【選択図】            なし

認 定 ・ 付 加 情 報

特許出願の番号	特願 2 0 0 2 - 2 7 6 5 1 7
受付番号	5 0 2 0 1 4 1 7 5 3 2
書類名	特許願
担当官	第六担当上席 0 0 9 5
作成日	平成 1 4 年 9 月 2 5 日

< 認定情報・付加情報 >

【提出日】	平成14年 9月24日
-------	-------------

出 願 人 履 歴 情 報

識別番号 [000001270]

1. 変更年月日 1990年 8月14日  
[変更理由] 新規登録  
住 所 東京都新宿区西新宿1丁目26番2号  
氏 名 コニカ株式会社